

# Opasnosti pri proizvodnji legura titana u elektrolučnoj peći

---

Čačić, Katarina

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:015343>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-01**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET  
UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Katarina Čačić

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Katarina Čaćić

OPASNOSTI PRI PROIZVODNJI LEGURA TITANA U ELEKTROLUČNOJ  
PEĆI

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić

Suvoditelj: doc.dr.sc. Ivan Ivec

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

1. prof.dr.sc. Stjepan Kožuh, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet –predsjednik,
2. prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica,
3. doc.dr.sc. Ivan Ivec, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet –član,
4. prof.dr.sc. Zoran Glavaš, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet –član,
5. doc.dr.sc. Ivana Ivanić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet –članica,  
prof.dr.sc. Anita Štrkalj, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – zamjenska članica

Sisak, rujan 2022.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET  
UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

◆ FAKULTETSKO VIJEĆE ◆

KLASA: 602-04/22-04/14

URBROJ: 2176-78/22-04- 133

Sisak, 13. srpnja 2022.

Temeljem točke IX. Naputka o završnom radu i završnom ispitu Pravilnika o studiranju na preddiplomskim studijima i diplomskom studiju Metalurškog fakulteta i članka 23. Statuta Metalurškog fakulteta, Fakultetsko vijeće na svojoj 13. redovitoj sjednici od 13. srpnja 2022. godine (t. 3), a na prijedlog Povjerenstva za nastavu, donosi sljedeću

## ODLUKU

### o odobravanju teme, imenovanju voditelja i Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada

I.  
Redovitoj studentici preddiplomskog sveučilišnog studija *Sigurnost, zdravlje na radu i radni okoliš KATARINI ČAČIĆ* (0124124860) za voditeljicu završnog rada pod naslovom "Opasnosti pri proizvodnji legura titana u elektrolučnoj peći" ("Hazards at the production of titanium alloys in the electric arc furnace") imenuje se **prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić**, a za suvoditelja **doc.dr.sc. Ivan Ivec**.

II.  
Studentici iz točke I. ove Odluke imenuje se Povjerenstvo za ocjenu i obranu završnog rada u sastavu:

1. prof.dr.sc. Stjepan Kožuh, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – predsjednik,
2. prof.dr.sc. Ljerka Slokar Benić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica,
3. doc.dr.sc. Ivan Ivec, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – član,
4. prof.dr.sc. Zoran Glavaš, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – član,
5. doc.dr.sc. Ivana Ivanić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica.

Za zamjensku članicu imenuje se prof.dr.sc. Anita Štrkalj, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet.

III.  
Ova Odluka stupa na snagu danom donošenja.

IV.  
Protiv ove Odluke može se uložiti prigovor Fakultetskom vijeću Metalurškog fakulteta u roku 8 dana od dana primitka iste.

Dekanica Metalurškog fakulteta  
  
prof.dr.sc. Zdenka Zovko Brodarac  


#### Dostavljeno:

- 1 x Katarina Čačić
- 6 x voditeljica, suvoditelji, članovi Povjerenstva
- 1 x Studentska referada
- 1 x Tajništvo
- 1 x pismohrana Fakultetskog vijeća
- 1 x pismohrana



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

IME: Katarina  
PREZIME: Čačić  
MATIČNI BROJ: 0124124860

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

## IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj završni / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

Opasnosti pri proizvodnji legura titana u elektrolučnoj peći

---

---

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak, 06.09.2022.

---

(vlastoručni potpis)

---

*Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.*

*Zahvaljujem voditeljici završnog rada prof.dr.sc. Ljerki Slokar Benić i suvoditelju doc.dr.sc. Ivanu Ivecu koji su velikodušno pomogli pri izradi završnog rada.*

*Ujedno, zahvaljujem svima koji su mi bili podrška tijekom studiranja.*

*Katarina Čačić*

## **OPASNOSTI PRI PROIZVODNJI LEGURA TITANA U ELEKTROLUČNOJ PEĆI**

### **SAŽETAK**

Ovaj rad opisuje metal titan, njegove karakteristike i svojstva te vrste legura titana obzirom na njegovu mikrostrukturu. Opisani su postupci proizvodnje čistog titana. Također su opisani postupci proizvodnje odnosno postupci taljenja i lijevanja legura titana. Fokus je stavljen na proizvodnju legura titana elektrolučnim postupkom te su ujedno opisane i moguće opasnosti u proizvodnji titana u elektrolučnim pećima. Prikazane su i odgovarajuće mjere zaštite koje je u slučaju određene opasnosti potrebno poduzeti. S obzirom na pojavu mogućih nesreća u proizvodnji titana prikazana je i računska obrada koja prikazuje koliko je potrebno uložiti u zaštitu od potencijalnih nesreća, a da se pritom maksimizira profit. Na kraju je prikazana primjena i postupak lijevanja legura titana u dentalnoj medicini.

Ključne riječi: titan, proizvodnja legura titana, opasnosti, elektrolučna peć, računalna obrada, dentalna medicina

## **HAZARDS AT THE PRODUCTION OF TITANIUM ALLOYS IN THE ELECTRIC ARC FURNACE**

### **ABSTRACT**

This paper describes the titanium metal, its characteristics and properties as well as types of titanium alloys regarding its microstructure. Processes for the production of pure titanium are described. Also, the processes of production, that is, the processes of melting and casting of titanium alloys are described. The focus is on the production of titanium alloys by the electric arc process, and possible dangers in the production of titanium in electric arc furnaces are also described. Appropriate protective measures that must be taken in the event of a certain danger are also shown. With regard to the occurrence of possible accidents in the production of titanium, a calculation is also presented that shows how much it is necessary to invest in protection against potential accidents, while maximizing profit. Finally, the application and casting process of titanium alloys in dental medicine is presented.

Key words: titanium, production of titanium alloys, hazards, electric arc furnace, computer processing, dental medicine

## Popis slika:

Slika 1.	Shematski prikaz a) bcc, b) hcp strukture titana [3]	2
Slika 2.	Shema Krollovog procesa [3]	7
Slika 3.	Titanov kristal dobiven van Arkel - de Boer postupkom [20]	9
Slika 4.	Shematski prikaz elektrolučne peći: a) pogled s boka, b) pogled sa zadnje strane [10]	14
Slika 5.	Laboratorijska elektrolučna peć na Metalurškom fakultetu [11]	14
Slika 6.	Zaštitne naočale s prozirnim staklom [14]	21
Slika 7.	Zaštitne naočale s prozirnim staklom i bočnom zaštitom [14]	21
Slika 8.	Razni proizvodi od legura titana [16]	22
Slika 9.	Primjer problema pri lijevanju legura Ti. A - nepotpuno izlivena na konstrukciju parcijalne proteze, B- nepotpuni odljevak baze parcijalne proteze, C - nepotpuni odljevak gingivnog ruba krunice [18]	23

## Popis tablica:

Tablica 1.	Fizikalna i mehanička svojstva titana [1]	3
------------	---	---



## Sadržaj

1. Uvod	1
2. Općenito o titanu	2
2.1. Tehnički titan	2
2.2. Legure titana	4
2.2.1. $\alpha$ – legure	4
2.2.2. $(\alpha+\beta)$ – legure	5
2.2.3. $\beta$ -legure	6
2.3. Postupci proizvodnje čistog titana	6
2.3.1. Proizvodnja titana visoke čistoće	7
2.4. Postupci dobivanja titana	8
3. Postupci proizvodnje legura titana	9
3.1. Taljenje titana	9
3.1.1 Taljenje pomoću snopa elektrona	10
3.1.2. Vakuumsko indukcijsko taljenje	11
3.2. Lijevanje titana	11
3.2.1. Statičko lijevanje	12
3.2.2. Centrifugalno lijevanje	12
3.2.3. Vakuumsko lijevanje	12
3.2.4. Protu-gravitacijski niskotlačni vakuumski postupak	12
3.2.5. Nedostaci pri lijevanju	13
4. Proizvodnja legura titana u elektrolučnoj peći	13
4.1. Opasnosti u proizvodnji titana u elektrolučnim pećima	15
4.2. Opasnosti od eksplozije pare u elektrolučnoj peći	18
4.3. Opasnosti kod ulaska u ograničeni prostor i inertni plinovi	18
4.4. Opasnosti po radnika u proizvodnji legura titana	19
4.4.1. Tehničke mjere zaštite	19
4.4.2. Opasnosti od električne struje	19
4.4.3. Osobna zaštitna sredstva	20
5. Primjena lijevanih legura titana	21
5.1. Lijevanje titana za primjenu u dentalnoj medicini	22
6. Zaključak	25
7. Literatura	26
Životopis	27

## 1. Uvod

Industrija metala danas je važan dio svjetske ekonomije, a ujedno je i pokretačka snaga. Velik broj ljudi je zaposlen u metalurškoj industriji. Vodeći izvoznici metalnih materijala su SAD, Japan i Njemačka. U Hrvatskoj metalna industrija raste i to u vidu proizvodnje i izvoza. Bez obzira na rast i pomak u metalnoj industriji problem stvara zastarjela tehnologija te stvaranje i zadržavanje novih stručnjaka u području metalske industrije.

Za boljitak gospodarstva kada je u pitanju metalska industrija potrebno je sve aspekte postaviti na višu razinu. Počevši od obrazovanja osoblja, upoznavanja novih tehnologija, prepoznavanja kvalitete, odabira kvalitetnog materijala, korištenja sredstava za financijsku pomoć i dr.

Napredak u metalnoj industriji vidljiv je u svim granama gospodarstva. Dolaskom novih tehnologija dolazi do novih saznanja o materijalima kojima smo okruženi. Metali su danas široko rasprostranjeni i nalazimo ih svuda, od Zemljine kore do primjerice biomaterijala koji se koriste za izradu implantata u svrhu zamjene bolesne strukture ljudskog tkiva ili stanice. Time dolazimo do jednog od metala koji se danas koristi u više svrha i koji se prepoznaje kao metal budućnosti. Njegovo ime je titan, metal kojeg je 1791. godine otkrio britanski svećenik, mineralog i kemičar, William Gregor. Titan se može miješati s raznim drugim elementima koji tada tvore titanove legure. Jedna od poznatijih titanovih legura je Ti-6Al-4V legura koja je postala standardni metalni biomaterijal u ortopediji i dentalnoj medicini. Svakodnevno se otkrivaju nove titanove legure s ciljem daljnjeg poboljšanja svojstava, ali i sniženja konačne cijene gotovog proizvoda.

Završetkom drugog svjetskog rata dolazi do rasta interesa u proizvodnji titana i njegovih legura. Prvi koji su pokrenuli proizvodnju titana su bili Amerikanci i to u kompanijama naziva TIMET i RMI. U Europi tu čast je imalo Ujedinjeno Kraljevstvo s kompanijom Metals Division of Imperial Chemical Industries koja postaje vodeći europski proizvođač titana. Japan je nešto kasnije počeo s proizvodnjom titana i to 1952. godine u kompanijama Osaka Titanium i Toho Titanium [1].

Poznato je da u svim proizvodnim pogonima može doći do nesreće, pa tako i u proizvodnji titana i titanovih legura postoji mogućnost raznih nesreća. Nesreća je moguća u samom procesu proizvodnje pa sve do distribucije. Opasnosti predstavljaju mogućnost ugrožavanja sigurnosti i zdravlja radnika koji radi u određenim uvjetima. Prema tome bitno je potencijalne opasnosti u proizvodnji, preradi, distribuciji i sličnome, titanovih legura ako je moguće ukloniti, a ako nije svesti na najmanju moguću razinu.

## 2. Općenito o titanu

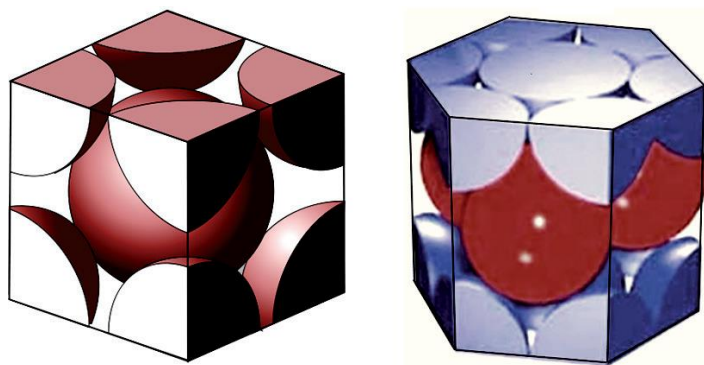
Titan je prijelazni metal koji se označava simbolom Ti u periodnom sustavu elemenata. Krasi ga srebrnosiva boja i visoki sjaj. Poznavanje titana seže u davnine, ali prvi koji je uspio proizvesti titan bio je Berzelius 1825.godine. Rude titana su ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) i rutil ( $\text{TiO}_2$ ). Ilmenit se upotrebljava za dobivanje legure titana i željeza odnosno fero-titana. Nalazišta titana i njegovih spojeva u prirodi su malo gdje koncentrirana u većim količinama. Najveća nalazišta titana su u Kanadi, Rusiji, Australiji, Indiji i srednjoj Africi. Titan je vrlo lako moguće usporediti s čelikom, jer su njegova čvrstoća i krutost slični čeliku, te oba imaju veliki značaj u automobilske industriji. Međutim, titan se preferira kada je potreban jači i laganiji materijal [2].

Titan, kao i čelik i aluminij, ima ogroman doprinos suvremenoj civilizaciji kao važan konstrukcijski metal. To je deveti najzastupljeniji metal i čini 0,63 % Zemljine kore. Ujedno je i četvrti najzastupljeniji strukturni materijal nakon Al (8,1 %), Fe (5,1 %) i Mg (2,1 %). Iako je njegova potražnja u stalnom porastu, mnoge njegove potencijalne primjene nisu aktualne zbog cijene, koja je veća od čelika i aluminijske. S obzirom na navedeno, postoje svjetski naponi za razvoj isplativih tehnologija za proizvodnju titana [2].

Proizvodnja titana u industriji znatno se povećala nakon II. svjetskog rata jer je titan zbog svoje male gustoće, dobrih mehaničkih svojstava i visokog tališta postao metal za svemirska istraživanja.

### 2.1. Tehnički titan

Titan je polimorfan metal koji posjeduje alotropske modifikacije kristalne rešetke. Na sobnoj temperaturi ima heksagonsku gusto slaganu (hcp) rešetku, poznatu kao  $\alpha$ -titan, koja na temperaturi 885 °C prelazi u kubičnu volumno centriranu (bcc) rešetku, poznatu kao  $\beta$ -titan, koju zadržava sve do temperature taljenja [1,2]. Na slici 1 shematski su prikazane hcp i bcc strukture titana.



Slika 1. Shematski prikaz a) bcc, b) hcp strukture titana [3]

U tehnički čistom titanu ima oko 98,9 % titana, dok su ostatak nečistoće, uglavnom kisik i željezo, koje znatno utječu na mehanička svojstva titana (tablica 1).

Tablica 1 Fizikalna i mehanička svojstva titana [1]

Gustoća	4500 kg/m <sup>3</sup>
Talište	1670 °C
Modul elastičnosti	110000 N/mm <sup>2</sup>
Koef. toplinske rastezljivosti	9·10 <sup>6</sup> K <sup>-1</sup>
Vlačna čvrstoća	250 – 700 N/mm <sup>2</sup>
Istezljivost	>10 %

\*ovisno o stanju obrade i udjelu nečistoća

Titan je paramagnetičan, ima slabu toplinsku i električnu vodljivost te je biokompatibilan. Pokazuje veliki afinitet prema kisiku. S kisikom iz zraka reagira na 1200 °C, dok se s čistim kisikom reakcija odvija na 610 °C pri čemu nastaje titanov dioksid. Na sobnoj temperaturi sporo reagira s vodom i zrakom pri čemu nastaje pasivni sloj oksida koji štiti metal od daljnje oksidacije [3].

Kemijski element titan je prijelazni metal u periodnom sustavu elemenata za koje je karakteristično više valentnih stanja. Titan se javlja u dvo-, tro- i tetra-valentnom stanju. U hladnom stanju je krhak i lako se pretvara u prah, a prilikom zagrijavanja se može izvući u žicu.

Pri povišenim temperaturama titan se otapa u koncentriranim fluoridnim, sumpornim i fosfornim kiselinama, a u nezagrijanom stanju ne reagira s anorganskim kiselinama. Kiseline s kojima titan reagira pri povišenim temperaturama su: mravlja, trikloroctena, oksalna i trifluoroctena kiselina [2].

Hladno oblikovanje titana je ograničeno zbog heksagonske strukture, a u slučaju da su potrebni jači stupnjevi deformacije tada su potrebna i česta međuzarenja. Na povišenim temperaturama titan ima dobru sposobnost oblikovanja, ali se temperatura ne smije podići iznad 950 °C zbog njegovog velikog afiniteta prema kisiku, vodik, dušiku i ugljiku. Prilikom obrade deformiranjem na zraku ili pri toplinskoj obradi površina metala se prekrije oksidnom prevlakom koja mora biti u određenim granicama. Kod temperature iznad 450 °C tvrdoća titana opada i time on nije toplinski čvrst metal. Kod hladnog oblikovanja dolazi do povišenja vlačne čvrstoće [2].

Sve vrste titana imaju dobru sposobnost zavarivanja u zaštitnoj plinskoj atmosferi ili u vakuumu. Međutim, prilikom zavarivanja zavareni dio treba ostati pod zaštitom plina ili vakuuma dok se potpuno ne ohladi. Prilikom povećanja udjela kisika ili dušika dolazi do povećanja tvrdoće te se zahvaljujući tome mjerenjem tvrdoće može lako kontrolirati kvaliteta zavora. Zbog toga što je vrlo žilav, titan se vrlo teško može obraditi odvajanjem čestica. Pored toga, postoji opasnost da se strugotina zapali [2].

Titan se može koristiti kao konstrukcijski i kao nekonstrukcijski materijal. Njegova upotreba u konstrukcijske svrhe je česta zbog mehaničke čvrstoće, dobre žilavosti i korozijske postojanosti. Kada se u primjeni zahtijevaju otpornost na koroziju i oblikovljivost, tada se koriste

vrste tehničkog titana koje imaju nižu čvrstoću. Otpornost titana na koroziju potječe od čvrsto prijanjuće oksidne prevlake koja nastaje u oksidirajućoj okolini i zbog toga se titan primjenjuje tamo gdje se traži otpornost na oksidirajuće kiseline ili smjese takvih kiselina [2].

Svojstva koja titan posjeduje, a posebice kemijska i mehanička čine titan „metalom budućnosti”. Prepreka njegovoj široj upotrebi je to što je vrlo skup metal u odnosu na druge konstrukcijske metale. Međutim, to se kompenzira njegovom manjom gustoćom [2].

## 2.2. Legure titana

Podjela legura titana provodi se na temelju mikrostrukture koja je stabilna na sobnoj temperaturi odnosno prema djelovanju legirnih elemenata na  $\alpha/\beta$  prekrystalizaciju te prema tome postoje:  $\alpha$ -,  $\beta$ - i  $(\alpha+\beta)$ - legure. Stabilizatori  $\alpha$ -faze pomiču temperaturu  $\alpha/\beta$  prekrystalizacije prema višim temperaturama i tako stabiliziraju  $\alpha$ -fazu na višim temperaturama. To su: kisik, ugljik, dušik, kositar i aluminij. Stabilizatori  $\beta$ -faze snižavanju temperaturu  $\alpha/\beta$  prekrystalizacije. To su: krom, nikal, molibden, mangan, željezo, tantal i vanadij. Dakle, oni stabiliziraju  $\beta$ -fazu pri nižim temperaturama. Dvofazne  $(\alpha+\beta)$ -legure su zapravo kompromis između jednofaznih  $\alpha$ - i  $\beta$ -legura. One se mogu toplinski očvrnuti i oblikovati deformiranjem i mogu se zavarivati usprkos određenim poteškoćama koje se mogu javiti prilikom zavarivanja [2].

### 2.2.1. $\alpha$ – legure

Legure titana  $\alpha$ -tipa sadrže veliku količinu elemenata koji stabiliziraju  $\alpha$ -fazu. Takvi elementi su: aluminij, kisik, dušik i ugljik [3].

Legure  $\alpha$ -tipa odlikuje dobra zavarljivost, imaju visoku čvrstoću i žilavost te su stabilne na povišenim temperaturama. Brzina difuzije elemenata (kisika, ugljika i dušika) koji su uzročnici krhkosti je značajno manja nego u  $\beta$ -legurama. Zbog toga im se daje prednost pri uporabi na višim temperaturama. Pri sniženim temperaturama također imaju dobru čvrstoću i žilavost. Otpornost na koroziju i oksidaciju jednaka je kao i kod druga dva tipa, tj. kod  $\beta$ - i  $(\alpha+\beta)$ - legura. Međutim, oblikovanje deformiranjem je teže te ih nije moguće toplinski očvrnuti iako postoji  $\beta/\alpha$  prekrystalizacija. Prekrystalizacija kubične volumno centrirane rešetke  $\beta$ -titana u heksagonsku gusto složenu rešetku  $\alpha$ -titana odvija se smicanjem. Za razliku od prekrystalizacije na osnovi difuzijskog procesa, kod ove vrste prekrystalizacije nema pothlađenja, a u novonastaloj mikrostrukтури nema prezasićenja kristala mješanaca legirnim elementima [3].

U  $\alpha$ -legure ubrajaju se legure titana s aluminijem, koji je glavni legirni element. Naime, aluminij se koristi kao  $\alpha$ -stabilizator u većini komercijalnih legura titana jer može očvrnuti leguru na sobnoj temperaturi kao i na povišenim temperaturama do 550 °C. Ova sposobnost zajedno s njegovom malom gustoćom daje aluminiju prednost pred drugim legirnim elementima poput bakra ili molibdena. Međutim, udio aluminija se ograničava, jer ako je prisutan u udjelu većem od 8 % uzrokuje stvaranje krhkog Ti-Al intermetalnog spoja [3].

Najčešća  $\alpha$ -legura je TiAl5Sn2, koju karakteriziraju: otpornost na oksidaciju i koroziju te izvrsna svojstva pri niskim temperaturama. Ova legura se koristi u lijevanom i kovanom stanju i to za dijelove zrakoplova i svemirskih letjelica.

Legure kao što su: TiAl7Zr12, TiAl5Sn5Zr5 i TiAl7Nb2Ta1 razvijene su za dijelove motora i one imaju dobru kombinaciju vlačne čvrstoće i granice puzanja na temperaturama od 370 – 550 °C. Ujedno ih odlikuju i dobra žilavost i dinamička izdržljivost [2].

### 2.2.2. ( $\alpha+\beta$ ) – legure

Ove legure čine glavni dio proizvodnje legura titana. Sadrže 4 – 6 % stabilizatora  $\beta$ -faze, kao što su: molibden, vanadij, volfram, tantal i silicij. Veća količina ovih elemenata povećava količinu  $\beta$ -faze u matriksu. Kao posljedica toga, ove legure se mogu toplinski obrađivati te mogu značajno očvršnuti precipitacijskim očvršćivanjem.

Najpopularnija i najzastupljenija u upotrebi je legura TiAl6V4, koja sadrži 6 % aluminija i 4 % vanadija. Aluminij se dodaje kao  $\alpha$ -stabilizator i kao element koji daje tvrdoću zahvaljujući očvršćavanju čvrste otopine, a vanadij stabilizira duktilnu  $\beta$ -fazu i osigurava obradivost u vrućem stanju. Promjena mikrostrukture te legure provodi se toplinskom obradom i time se ostvaruju tražena uporabna svojstva [2,3].

Dvofazne ( $\alpha+\beta$ )-legure imaju visoku vlačnu čvrstoću, visoku otpornost na zamor i koroziju, dobru sposobnost oblikovanja u vrućem stanju i visoku otpornost na puzanje [3].

Čvrstoća ( $\alpha+\beta$ )-legura ovisi o:

- udjelima  $\alpha$ - i  $\beta$ - faza te o legirnim elementima koji su u njima otopljeni,
- efektima toplinske obrade koja se temelji na metastabilnosti, tj. raspadu metastabilne  $\beta$ -faze [2].

Povišenje čvrstoće ( $\alpha+\beta$ )-legura postiže se toplinskom obradom. Međutim, taj postupak je osjetljiv jer zbog nepravilnog provođenja može doći do krhkosti zahvaljujući izlučivanju metastabilne  $\omega$ - faze [2].

Prema vrsti legirnih elemenata s obzirom na stabilizaciju faze u dvofaznim ( $\alpha+\beta$ )-legurama razlikuju se one legure koje sadrže samo elemente koji stabiliziraju  $\beta$ -fazu i one koje imaju stabilizatore  $\alpha$ -faze. Stabilizatori  $\beta$ -faze su legirni elementi koji se otapaju u  $\beta$ -fazi, pri čemu se postiže niska čvrstoća  $\alpha$ -faze. Kod dvofaznih ( $\alpha+\beta$ )- legura s dodatkom aluminija kao stabilizatora  $\alpha$ -faze, on je otopljen u  $\alpha$ -fazi, dok su stabilizatori  $\beta$ -faze, poput: Mo, Cr, Mn, Fe i Ta, otopljeni u  $\beta$ -fazi. Na ovaj način se povećava čvrstoća obje faze i postižu se veće čvrstoće nego kod ( $\alpha+\beta$ )- legura bez aluminija [2].

Legure s ili bez aluminija razlikuju se i po temperaturama toplinske obrade. Toplinska obrada ( $\alpha+\beta$ )-legura provodi se unutar dvofaznog ( $\alpha+\beta$ )-područja. Stoga se kod legura s aluminijem može primijeniti viša temperatura toplinske obrade, nego što je to slučaj kod legura kojima nije dodan aluminij. Razlog tome je činjenica da ako se pri žarenju prijeđe u  $\beta$ -polje dolazi do značajnog porasta zrna [2].

Zahvaljujući navedenim svojstvima, ove dvofazne legure titana se koriste za proizvodnju oštrica parnih turbina, plinskih pumpi, dijelova zrakoplovnih motora, turbina, brodskih dijelova itd. [3].

### 2.2.3. $\beta$ -legure

Ove jednofazne legure imaju kubičnu volumno centriranu kristalnu rešetku. Elementi koji se koriste kao stabilizatori  $\beta$ -faze su: molibden, vanadij, niobij, tantal, cirkonij, mangan, željezo, krom, kobalt, nikal i bakar. Osim što očvršćuju  $\beta$ -fazu, ovi elementi snižavaju otpor deformaciji kojom se poboljšava obradivost legure tijekom toplih i hladnih postupaka.

Legure titana  $\beta$ -tipa imaju visoki omjer čvrstoće i modula elastičnosti. Pored toga sadrže biokompatibilne elemente koji pružaju iznimna biokemijska svojstva, kao što su: visoki omjer čvrstoće i mase, niski modul elastičnosti, niska toksičnost. Zahvaljujući tim svojstvima  $\beta$ -legure titana su izvrsni materijali za proizvodnju implantata [3].

Ovim se jednofaznim  $\beta$ -legurama, nasuprot jednofaznim  $\alpha$ -legurama, toplinskom obradom može postići visoka čvrstoća, posebice u hladno očvrnutom stanju. Primjer je legura TiV13Cr11Al13. Ona je zapravo metastabilna legura. Ima veliku duktilnost, visoki omjer čvrstoće i gustoće te se može zavarivati. Znatan dio čvrstoće koju je imala na sobnoj temperaturi zadržava sve do 300 °C te iznad 320 °C postupno gubi stabilnost [2].

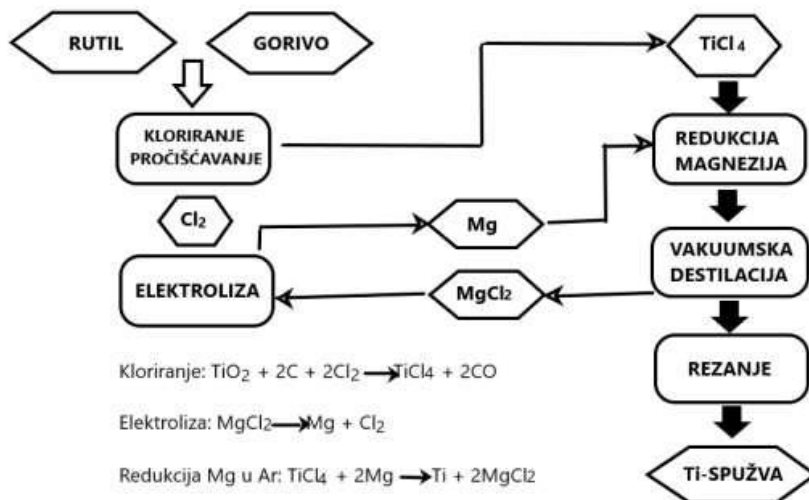
Da bi se  $\beta$ -faza stabilizirala na sobnoj temperaturi dodaju se teški metali visoke gustoće, kao što su krom i vanadij, a tako dolazi i do povećanja gustoće  $\beta$ -legura. Razvijene su i druge  $\beta$ -legure koje su postojane na višim temperaturama, npr. TiV8Fe5Al1 ili imaju povećanu otpornost na napetosnu koroziju, npr. TiMo12Sn6.

Najvažnija prednost  $\beta$ -legura je sposobnost hladnog oblikovanja deformiranjem [2].

## 2.3. Postupci proizvodnje čistog titana

Osnovni metal potreban za proizvodnju titanskih legura je čisti titan. On se može proizvesti na nekoliko načina, ali glavni je Krollov proces. Ovim procesom proizvodi se većina primarnog metala titana kojeg industrija koristi u svijetu danas. U ovom procesu, titan se ekstrahira iz rutila, TiO<sub>2</sub>, ili titanovih koncentrata. Ovi materijali se stavljaju u reaktor s fluidiziranim slojem zajedno s plinovitim klorom i ugljikom te zagrijevaju do 900 °C i posljedična kemijska reakcija rezultira stvaranjem nečistog titanovog tetraklorida (TiCl<sub>4</sub>) i ugljičnog monoksida. Nastali titanov tetraklorid se dovodi u vertikalne destilacijske spremnike gdje se zagrijava kako bi se separacijom uklonile nečistoće primjenom procesa kao što je frakcijska destilacija i taloženje. Ovi procesi uklanjaju metalne kloride uključujući one od željeza, silicija, cirkonija, vanadija i magnezija. Nakon toga, pročišćeni tekući titanov tetraklorid se prenosi u reaktorsku posudu u koju se dodaje magnezij te se posuda zagrije na nešto iznad 1000 °C. U ovoj fazi, argon se pumpa u spremnik kako bi se uklonio zrak i spriječila

kontaminacija titana s kisikom ili dušikom. Tijekom tog procesa magnezij reagira s klorom kako bi nastao tekući magnezijev klorid, ostavljajući tako čisti kruti titan. Ovaj proces je shematski prikazan na slici 2 [3].



Slika 2. Shema Krollovog procesa [3]

Dobivena krutina titana uklanja se iz reaktora bušenjem, a zatim se obrađuje s vodom i klorovodičnom kiselinom kako bi se uklonio višak magnezija i magnezijevog klorida ostavljajući poroznu titanovu spužvu. Ona se udara čekićem, drobi i preša, nakon čega slijedi taljenje u vakuumskoj elektrolučnoj peći pomoću potrošne ugljične elektrode. Zatim se talina skrućuje u vakuumskoj atmosferi. Ova krutina se često pretaljuje kako bi se uklonili uključci i homogenizirali njezini sastojci. Ovi koraci taljenja povećavaju cijenu proizvodnje titana, koja je oko šest puta veća od cijene proizvodnje nehrđajućeg čelika. Obično se titanova krutina podvrgava daljnjoj obradi kako bi se proizveo titanov prah potreban u procesu legiranja [3].

### 2.3.1. Proizvodnja titana visoke čistoće

Titan visoke čistoće ključni je temeljni materijal u današnjoj proizvodnji koja koristi titanske spužve kao sirovine. Tijekom proteklih nekoliko godina, zbog troškova i ekoloških razloga, sve je veći broj proizvođača titana bio sklon korištenju magnezija proizvedenog silikotermičkim postupkom (Pidgeonov postupak) za proizvodnju titanskih spužvi umjesto elektrolitskog magnezija. Inače, magnezij je odabran kao redukcijsko sredstvo u velikoj komercijalnoj proizvodnji titanske spužve od 1930-ih zbog svoje odgovarajuće redukcijske aktivnosti i relativno niske cijene. To za proizvođače titana visoke čistoće predstavlja sljedeći problem: teško im je pronaći titanske spužve s dovoljno malim sadržajem nečistoća aluminijskih. Izazov proizlazi iz činjenice da aluminij ima visoki afinitet prema titanu te ga je iz tog razloga teško ukloniti postojećim procesima pročišćavanja [4].

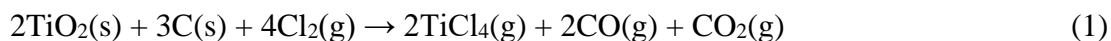
Kako bi se točno odredio izvor aluminijskih u titanskoj spužvi, analizirali su se podaci vodećeg proizvođača titanske spužve i zaključeno je da je gotovo sav aluminij u titanu naslijeđen



od primarnog magnezija. Stoga proizvodnja magnezija koji sadrži niski udio aluminijskih nečistoća postaje preduvjet za proizvodnju titana visoke čistoće. Utvrđeno je da aluminijska nečistoća često fluktuiraju na nekontroliran način s dosta velikom amplitudom te je stoga neophodno da njihov udio bude stabilan [4].

## 2.4. Postupci dobivanja titana

Čisti titan se dobiva pomoću titan(IV)-klorida ( $\text{TiCl}_4$ ) koji se reducira do metala pomoću zagrijavanja pri temperaturi od  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  s metalnim magnezijem. Kao sirovina upotrebljava se rutil ili ilmenit koji se zagrijava s ugljikom do  $900\text{ }^\circ\text{C}$  u struji klora, pri čemu nastaje titan(IV)-klorid [4]:



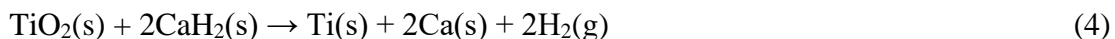
Plinoviti  $\text{TiCl}_4$  odvaja se od smjese CO i  $\text{CO}_2$  ukapljivanjem i hlađenjem. Ukoliko je potrebno pročišćava se frakcijskom destilacijom. Pročišćeni  $\text{TiCl}_4$  se pri temperaturi od  $800\text{ }^\circ\text{C}$  ili atmosferi argona reducira rastaljenim magnezijem u elementarni titan [4]:



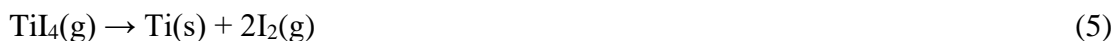
Ohlađena smjesa izvadi se iz reaktora, a magnezij i magnezij(II)-klorid odvoje se od titana otapanjem u razrijeđenim kiselinama ili destilacijom u vakuumu. Redukcija  $\text{TiCl}_4$  može se provesti i pomoću rastaljenog natrija [4]:



Moguće je dobiti metal u obliku praha zagrijavanjem titanovog dioksida s kalcijevim hidridom:



Čisti titan može se dobiti i termičkim raspadom para titanovog (IV) jodida:



U tu svrhu primjenjuje se van Arkel – de Boer postupak. Ovim postupkom dobiva se kristal titana koji je prikazan na slici 3. Smjesa titanovog praha i joda zagrijava se na  $500\text{ }^\circ\text{C}$  u vakuumiranoj posudi sličnoj volframovoj žarulji, pri čemu nastaje titan(IV)-jodid koji hlapi i raspada se na tankoj volframovoj žici u obliku štapa. Oslobođeni jod s titanovim prahom nadalje ponovno stvara titan(IV)-jodid [12].



Slika 3. Titanov kristal dobiven van Arkel - de Boer postupkom [20]

### 3. Postupci proizvodnje legura titana

Titan i njegove legure imaju mnoge primjene u zrakoplovstvu, pomorstvu, građevinarstvu, strojarstvu i ostalim granama industrije. Međutim, ograničenost u načinima njihove proizvodnje prepreka je njihovoj široj primjeni.

Zbog visoke reaktivnosti titana na povišenim temperaturama, tehnologija za njegovo dobivanje, taljenje i preradu je prilično složena. Od tekućeg metala, lijevanje pruža najkraći put do konačnog oblika. Trenutno odljevci čine samo jedan posto svih proizvoda od titana. Problemi u taljenju i lijevanju titana proizlaze iz njegove velike kemijske reaktivnosti s materijalom od kojeg su izrađeni lončići i kalupi te njegovog afiniteta prema atmosferskim plinovima [5].

Lijevani titan općenito ima transformiranu beta strukturu koja je povezana s vrhunskom otpornošću na puzanje, lomnom žilavošću, otpornošću na širenje pukotine i vlačna svojstva. Međutim, titanski odljevci pokazuju manju čvrstoću na zamor zbog prisutnosti unutarnjih poroznosti. Te se poroznosti sada mogu izbjeći vrućim izostatskim prešanjem odnosno tehnologijom metalurgije praha. Na ovaj se način ujedno postižu poboljšana svojstva. Titanski odljevci naći će mnogo širu primjenu kada se razviju ekonomične metode taljenja i lijevanja te kada će bolje ljevačke legure biti dostupne [5].

#### 3.1. Taljenje titana

Tijekom posljednjih trideset i pet godina za taljenje titana korišteno je niz metoda taljenja, npr. indukcijско taljenje, elektrolučno taljenje u vakuumu i taljenje snopom elektrona. Od ovih se metoda komercijalno koriste samo metode lučnog taljenja u vakuumu i taljenje

elektronskim snopom, iako se nastavljaju istraživanja za razvoj drugih metoda za postizanje bolje kontrole taljenja i veće iskorištenosti ostataka koja nastaju prilikom obrade titana [5].

Proizvodnja kvalitetnih proizvoda zahtijeva korištenje čistih, ujednačenih i dobro definiranih sirovina bez štetnih efekata. Legirni elementi koji se mogu lako taliti, kao što su: Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Sn i Zr, mogu se dodati u elementarnom obliku, ali Si i drugi vatrostalniji metali, poput: Mo, Nb, Ta i V, se dodaju kao master legure. Može se dodati i kisik na različite načine, uključujući korištenje  $TiO_2$  u prahu. Dušik se inače ne dodaje titanu, ali male količine mogu također doprinijeti čvrstoći [6].

Vakuumski procesi taljenja se rutinski koriste za proizvodnju proizvoda najviših standarda kvalitete. Međutim, reaktivnost titana i posebni uvjeti predstavljaju mnoge mogućnosti za pojavu nedostataka proizvoda. Posebno su nepoželjni uključci kao i poroznost jer mogu poslužiti kao uzročnici naprezanja i neuspjeha uslijed zamora materijala [6].

Metoda taljenja titana može se klasificirati prema vrsti peći, načinu hlađenja vodom te vrsti kalupa (bakreni, keramički). Proces taljenja titana mora se odabrati tako da se prvo razmotre: kemijski sastav, oblik, veličina i čimbenici koji utječu na ekonomičnost [7].

Tijekom posljednjih 30 – 40 godina, elektrolučne peći (eng. electric arc furnace, EAF) bile su trajnije, teže i radile su brže jer je povećanje proizvodnje bio prioritet u pogonima. Zbog zahtjevnijeg rasporeda rada, mnoge su peći opremljene većim elektrodama, kisikovim kopljima ili sekundarnim kemijskim izvorima energije za stvaranje veće snage i povećanje snage peći. Kako se elektrolučne peći maksimalno iskorištavaju, cilj osiguravanja sigurnog i pouzdanog rada nikada nije bio veći izazov [8].

### **3.1.1 Taljenje pomoću snopa elektrona**

Taljenje elektronskim snopom (eng. electron beam, EB) je prihvaćeno za proizvodnju ingota reaktivnih metala, kao što su: titan, niobij, tantal i super legure mase do 2,5 tone koje je moguće staviti u jednu peć.

Karakteristike taljenja elektronskim snopom su sljedeće:

- fleksibilnost i mogućnost upravljanja temperaturom procesa, brzinom i reakcijom;
- korištenje širokog spektra sirovina u pogledu kvalitete materijala, veličine i oblika [7].

Peći s elektronskim snopom (EB) su atraktivne za pretaljivanje otpada u ingote i ploče. Čista, granulirana, miješana sirovina se uvodi u EB peći kroz vakuumski sustav do ognjišta za taljenje koje je hlađeno vodom. Metal se temeljito otplinjava; nečistoće visoke gustoće tonu i skupljaju se, a tekući metal se kontinuirano ulijeva u kalup hlađen vodom. Elektronske zrake udaraju u područje taljenja i lijevanog metala u lončiću kako bi se osiguralo dobro taljenje i zdravi ingoti koji se polako izvlače iz peći [6].

Proizvodnja odljevaka od titana u EB pećima za taljenje je ekonomična kada su u pitanju velike količine odljevaka iste veličine i mase te kada se može koristiti široki raspon kemijskog sastava legura. Još jedna prednost EB taljenja je mogućnost pregrijavanja bazena neposredno

prije izlivanja. Međutim, kontrola legirnih elemenata poput aluminijskih, kositra i kroma je vrlo teška jer ti legirni elementi imaju visoke tlakove isparavanja [7].

### 3.1.2. Vakuumsko indukcijsko taljenje

Vakuumsko indukcijsko taljenje (eng. vacuum induction melting, VIM) može se koristiti u mnogim primjenama, osobito u slučaju reaktivnih titanovih legura i složenih oblikovanih dijelova. Tijekom vakuumnog indukcijskog taljenja primarni vodič el. struje je namotan i stvara sekundarne struje elektromagnetskom indukcijom koja razvija toplinu unutar metalnog naboja. Prednost ovog načina taljenja je taj što elektromagnetsko miješanje taline osigurava homogenost kemijskog sastava legura.

Proces indukcijskog zagrijavanja može se podijeliti na neizravno i izravno zagrijavanje. U sustavu neizravnog zagrijavanja, grafitni lončić u kojem se provodi taljenje prethodno se zagrijava te inducirana toplina tali nabijene legure titana. S obzirom na toplinsku učinkovitost, indukcijsko zagrijavanje grafitnog lončića je manje učinkovito od izravnog indukcijskog zagrijavanja. Također, kako bi se minimizirala kontaminacija grafitom, obrada predgrijavanjem mora se provesti u vakuumskom okruženju.

Lončići od oksida kao što su:  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$  i  $CaO$  koriste se za direktno taljenje odljevaka od željeznih i plemenitih metala. Međutim, zbog snažnog afiniteta titana prema kisiku i ozbiljnih onečišćenja uzrokovanih erozijom, ovi oksidni materijali, osim  $CaO$ , ne mogu se koristiti za izradu lonaca za lijevanje titana. Ipak, postoje dva glavna nedostatka upotrebe  $CaO$  lončića. Prvi je taj da se  $CaO$  lončić mora brzo kontrolirati na okolišnom zraku kako bi se uništavanje zbog jakog higroskopskog svojstva  $CaO$  minimiziralo. Drugo, potrebno je riješiti problem nedovoljne čvrstoće  $CaO$  lončića pri manipulaciji [7].

## 3.2. Lijevanje titana

Do sada su razmotrene različite metode taljenja titana. Sada se postavlja pitanje; "Kako učinkovito uliti rastaljeni titan u kalup?".

Lijevanje titanskih legura predstavlja poseban problem zbog visoke reaktivnosti titanskog materijala u rastaljenom stanju, što zahtijeva posebno taljenje i praksu izrade kalupa, ali i opremu za sprječavanje kontaminacije legura. U isto vrijeme, titanski odljevci imaju određene prednosti u odnosu na odljevke od drugih metala. Na primjer, mikrostruktura lijevanog titana koja se sastoji od  $\alpha+\beta$  faza, a koja se transformira iz  $\beta$  strukture tijekom sporog hlađenja iz područja  $\beta$  faze, poželjna je za mnoga mehanička svojstva. Naime, ona ima dobru otpornost na puzanje i zamor, lomnu žilavost i vlačnu čvrstoću. Odljevci od titanskih legura za upotrebu u zrakoplovnoj industriji su zahvaljujući difuziji u potpunosti zgusnuti vrućim izostatskim prešanjem (eng. hot isostatic pressing, HIP) te se na taj način smanjuje poroznost [6].

Općenito, metode lijevanja mogu se razvrstati u: statičko lijevanje, centrifugalno lijevanje, vakuumsko tlačno lijevanje i protu-gravitacijsko lijevanje [7].

### **3.2.1. Statičko lijevanje**

Statičko lijevanje titana najbolja je i vrlo jednostavna metoda izlivanja bez dodatnih sredstava i posebne opreme. Međutim, u ovom slučaju je vrlo teško postići fluidnost titana, s obzirom na to da se pri VAR i EB načinima taljenja brzina izlivanja i pregrijavanja taline titana ne mogu kontrolirati. Kako bi se uklonili ovi nedostaci odgovarajuće pregrijavanje se može dozvoliti u grafitnom ili CaO lončiću VIM postupkom taljenja, a temperatura predgrijavanja kalupa se može kontrolirati pomoću grijača [7].

### **3.2.2. Centrifugalno lijevanje**

Povećanje fluidnosti centrifugalnom silom je učinkovitije od kontrole pregrijavanja i predgrijavanja kalupa kod lijevanja titana. Postoje dva načina primjene centrifugalne sile: vertikalni i horizontalni. U vertikalnom tipu, kako bi se omogućila odgovarajuća centrifugalna sila za lijevanje, promjer kalupa mora biti veći i brzina rotacije mora biti veća. Međutim, u horizontalnom tipu, centrifugalna sila se ne inducira u kalupu, nego se talina zahvaljujući centrifugalnoj sili izliva u kalup. U horizontalnom tipu se može dobiti zdravi odljevak bez obrade izostatskim prešanjem (HIP) unatoč tankim stjenkama i centrifugalnoj sili ispod 10 G [7].

### **3.2.3. Vakuumsko lijevanje**

Vakuumsko lijevanje titana nudi veću stopu produktivnosti i ima nižu cijenu u odnosu na alternativno investicijsko lijevanje. Međutim, primjena pritiska uzrokuje poroznost koja proizlazi iz turbulentnog toka taline. Ipak, problem poroznosti je manji nedostatak vakuuskog lijevanja titana. Najveći nedostatak vakuuskog lijevanja titana je što ne postoje potpuno odgovarajući materijali za izradu kalupa odnosno sustava za ulijevanje. Stoga je do sada materijal koji se lijeva vakuuski načinom ograničen na legure titana koje imaju niske temperature taljenja, kao što su legure TiAl [7].

### **3.2.4. Protu-gravitacijski niskotlačni vakuuski postupak**

Hitchiner je razvio protu-gravitaciji niskotlačni vakuuski (eng. countergravity low-pressure vacuum, CLV) postupak taljenja 1970. godine. Konvencionalno gravitacijsko lijevanje zahtijeva odgovarajući sustav zatvaranja kako bi se minimizirali defekti odljevka koji nastaju zbog turbulentnog toka taline. U usporedbi s gravitacijskim lijevanjem, CLV proces osigurava laminarni tok taline, što omogućuje bolje punjenje kalupa i poboljšani oblik odljevka gotovo konačnih dimenzija. Štoviše, CLV procesom dolazi do manje erozije kalupa, manjeg zarobljavanja oksida i poboljšane kvalitete odljevka. Međutim, u CLV postupku taljenja također se koriste keramički lončić i kalup, pa stoga problem nastanka  $\alpha$ -faze i kontaminacija taline materijalom lončića kod titanskih odljevaka još uvijek nije riješen [7].

### 3.2.5. Nedostaci pri lijevanju

Uobičajeni nedostaci u titanskim odljercima uključuju unutarnju poroznost, nepotpuno punjenje kalupa, inkluzije, pomak jezgre i kalupa, pucanje i loša površina.

Unutarnja poroznost se događa kada se skrućivanje ne odvija od jednog kraja odljevka na drugi, a može ga popraviti izostatsko prešanje.

Nepotpuno punjenje kalupa nastaje kada rastaljena legura nije dovoljno fluidna da u potpunosti ispuni kalup prije nego što nastupi skrućivanje. Ovaj se problem može ispraviti većim zagrijavanjem metala, povećanjem temperature kalupa ili korištenjem tehnike centrifugalnog lijevanja.

Uključci nastaju kada u talini ima nečistoća ili kada se dijelovi kalupa odlome i ostanu zarobljeni unutar skrutnutog odljevka. Inkluzije se mogu eliminirati tako da je početna talina veće čistoće, filtriranjem taline prije punjenja kalupa te redizajniranjem ili povećanjem čvrstoće kalupa.

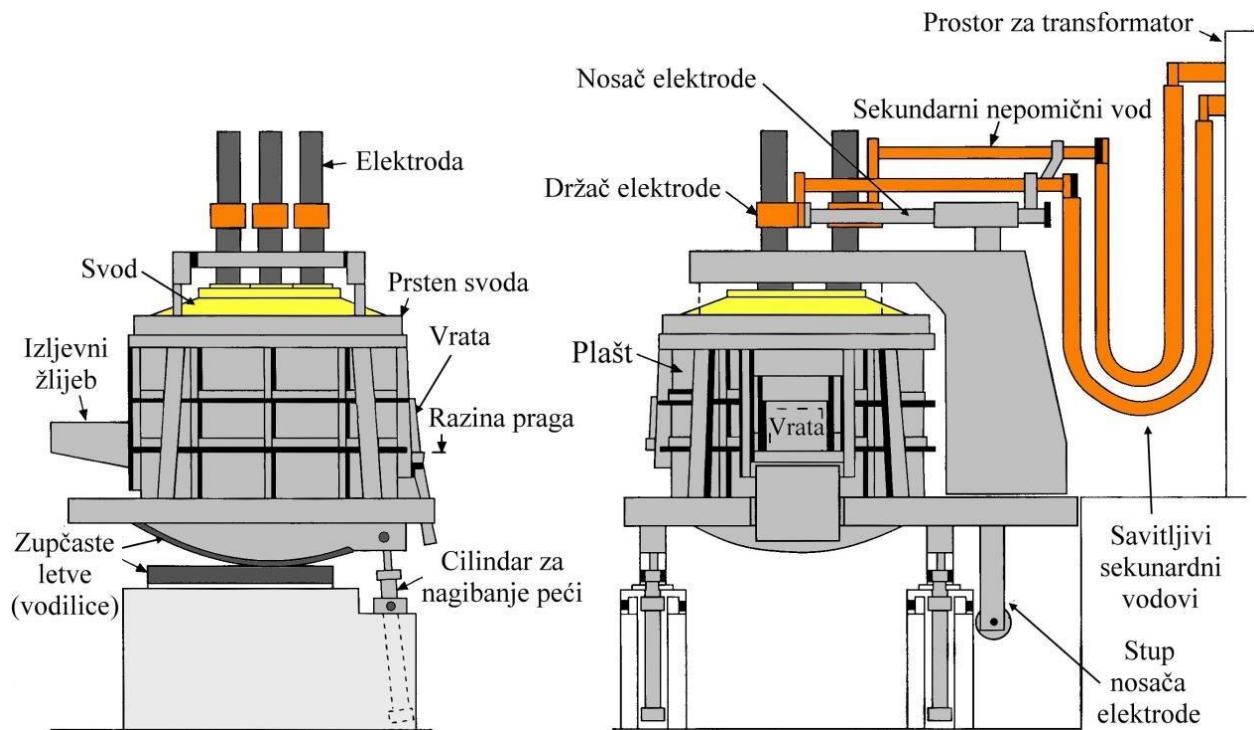
Pomak jezgre i kalupa uzrokuju varijacije dimenzija i netočnosti te mogu nastati tijekom izrade kalupa ili tijekom punjenja kalupa (od pritiska rastaljene legure). Pomak kalupa i jezgre može se izbjeći redizajniranjem kalupa radi povećanja čvrstoće ili promjenom oblika ispune kako bi se izbjegao udar u jezgru ili nestabilne stjenke kalupa.

Do pucanja dolazi ili zbog mehaničkog naprezanja odljevka od strane kalupa ili toplinskog naprezanja izazvanog toplinskim gradijentima unutar odljevka. Pucanje se može izbjeći promjenom temperaturnog gradijenta unutar odljevka.

Loša završna površina odljevka nastaje kada je izvorna površina kalupa oštećena, kada je rastaljena legura vrlo vruća ili kada je brzina izlivanja dovoljno velika da izazove eroziju originalno glatke površine kalupa [9].

## 4. Proizvodnja legura titana u elektrolučnoj peći

Elektrolučna peć (eng. electric arc furnace, EAF) je ključni agregat u proizvodnji legura titana. Razlikujemo dvije vrste elektrolučnih peći: elektrolučne peći na izmjeničnu struju i elektrolučne peći na istosmjernu struju. Primjer shematskog prikaza elektrolučne peći prikazan je na slici 4, na kojoj je elektrolučna peć prikazana s boka i sa zadnje strane [10].



Slika 4. Shematski prikaz elektrolučne peći: a) pogled s boka, b) pogled sa zadnje strane [10]

Jednostavnija, laboratorijska elektrolučna peć na istosmjernu struju instalirana je na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, a prikazana je na slici 5.



Slika 5. Laboratorijska elektrolučna peć na Metalurškom fakultetu [11]

U njoj se taljenjem i lijevanjem u vodom hlađenom bakrenom kalupu u zaštitnoj atmosferi argona proizvode legure titana. [11]

Kada se govori o taljenju elektrolučnim postupkom, kompletna elektroda je smještena u peći. Nakon brtvljenja i vakuuiranja peći, upuhivanja zaštitnog plina u peć te provjere različitih parametara, postupak taljenja počinje tako što elektroda, najčešće izrađena od volframa, dotakne suprotni pol u peći, najčešće je to kalup od bakra, te tako nastane električni luk kojim se rastaljuju metali odnosno kemijske komponente legure. Pri tome, napon obično iznosi između 35 i 50 V, ovisno o jakosti struje, veličini ingota itd. Nakon što je luk nastao, jakost struje se lagano povećava i iznosi oko 20 – 40 A po cm promjera peći. Tlakovi u peći i sadržaj plina u ulošku mogu utjecati na ponašanje luka i kvalitetu proizvoda. Općenito vrijedi da kada se tlak u zoni luka smanji, luk postane difuzivniji, smanje se fluktuacije i manja je šteta na opremi. Kada se koristi prejaka struja može doći do pucanja peći i nastanka velike štete uslijed naknadne eksplozije pare i vodika. To se može spriječiti korištenjem opreme za automatsko isključivanje rada peći i otvora za eventualni izlazak pare. Nakon što su svi metali u kalupu rastaljeni, postupak se ponavlja kako bi se postigao što homogeniji kemijski sastav legure [9].

Nakon taljenja, slijedi lijevanje u elektrolučnoj peći. Lijevanje legura titana je dosta složeno zbog velike reaktivnosti titana u rastaljenom stanju. Zbog toga se ono provodi u vakuumu ili zaštitnoj atmosferi argona kako bi se spriječila reakcija s kisikom i/ili dušikom. Također je potrebno pažljivo odabrati materijal od kojeg se izrađuje kalup u koji se legura ulijeva kako ne bi došlo do reakcije s talinom. [6,9,11].

Prednosti proizvodnje legura titana u elektrolučnim pećima su sljedeće:

- uklanjaju se otopljeni plinovi, poput dušika i vodika,
- minimizira se sadržaj nepoželjnih elemenata u tragovima pri visokim tlakovima pare,
- poboljšava se čistoća proizvoda uklanjanjem oksida,
- postiže se usmjereno skrućivanje ingota od dna prema vrhu kako bi se izbjegla makro-segregacija i smanjila mikro-segregacija. [7]

#### **4.1. Opasnosti u proizvodnji titana u elektrolučnim pećima**

Industrija titana datira još od prijelaza stoljeća, iako je komercijalna proizvodnja metala zapravo započela oko 1950. godine. Do kraja 1999. godine metalurška industrija je proizvodila više od 100 milijuna funti godišnje. Raniji sigurnosni problemi nastajali su zbog nedostatka znanja o projektiranju peći i mogućim eksplozijama. Naime, tadašnja znanja su se bazirala na tehnologiji čelika te su eksplozije vodika bile potpuno novi problem. Naime, kada rastaljeni titan reagira s vodom, razgrađuje ju, pri čemu veže kisik, a oslobađa vodik te dolazi do eksplozije. Sljedeći problemi koji su bili izazovni za industriju bili su požari i eksplozije iz spužvi. Treći problem je bio ulazak operatera u radni prostor u kojem nema dovoljno kisika potrebnog za disanje, već prevladavaju plinovi poput argona, dušika i drugih inertnih plinova. Za rješavanje ovih problema formirani su sigurnosni odbori te su se razvijali sigurnosni postupci te se osiguravala oprema se siguran rad.

Sama priroda taljenja titana u vodom hlađenoj peći u kojoj se koriste bakreni lončići pogoduje rizicima. Naime, može doći do curenja vode pa se čini sve što je moguće kako bi se to izbjeglo. Problem nastaje kada voda dođe u kontakt s rastaljenim titanom, jer se tada voda



pretvara u paru. Titan ima takav afinitet prema kisiku da razgrađuje vodu, apsorbira kisik i oslobađa vodik. U ovim okolnostima moguće su eksplozije i pare i vodika [11].

Stoga je cilj dizajnirati opremu, postupke i objekte koji će raditi sigurno. Ako se pojavi problem, potrebno je osmisliti opremu i postupke kako bi svi bili što sigurniji, čak i u najgorim uvjetima. Kada voda iscure u peći, to izaziva eksploziju koja se odvija u dvije faze. Prva je eksplozija pare koju potom slijedi eksplozija vodika. U jednoj od ranih industrijskih eksplozija, izračunato je da je kombinirana eksplozija ekvivalentna bombi koja sadrži od 100 do 200 TNT, što naravno nije dobro imati u talionici [11].

Prvi odbor za sigurnost za cijelu industriju osnovan je kasnih 1950-ih i djelovao je do 1965. Izradili su smjernice za rad i dizajn opreme koji su prihvaćeni u industriji te se u velikoj mjeri koriste i danas. Uz ove smjernice i sigurnosnu obuku, VAR taljenje je postalo relativno sigurno. Glavni rezultati su bila poboljšanja u dizajnu peći, postavljanje zona taljenja peći u zaštićene prostore te udaljšavanje operatera od operativnog područja. Od tada, industrija je doživjela značajan broj eksplozija, ali je tragičan završetak operatera minimiziran.

Najčešće nesreće koje su se dogodile u industriji tijekom proteklih 50 godina bili su požari metala. Najčešći uzrok je loše održavanje i neiskustvo operatera. Koliko skupo mogu koštati takvi požari može se vidjeti na primjerima iz 2000.-te godine kada se dogodilo pet požara koji su industriju titana koštali oko 1 milijun dolara [11].

Stoga, u nastavku želimo izračunati koliko ulagati u zaštitu od potencijalnih nesreća, a da pritom maksimiziramo profit. Prvo ćemo radi jednostavnosti pretpostaviti da postoji samo jedna moguća nesreća i da je  $N$  vrijednost materijalne štete od te nesreće, a s  $o(x)$  ćemo označiti opasnost (u postocima, dakle  $o(x) \in [0,1]$ ) da se nesreća desi u nekom fiksnom vremenskom intervalu (npr. godišnje). Pritom je  $x$  novčani iznos koji ulažemo u zaštitu kojom želimo spriječiti da do nesreće dođe. Pritom je logično pretpostaviti da je uvijek potrebno uložiti isti iznos  $y$  da bi se opasnost upola smanjila. Pretpostavljamo dakle, da ako ulaganjem novčanog iznosa  $y$  smanjujemo opasnost npr. s 20 % na 10 %, da ćemo dodatnim ulaganjem istog iznosa  $y$  smanjiti opasnost s 10 % na 5 %. Ovo je logično pretpostaviti, jer upravo ovako funkcionira i priroda u raznim procesima. Prisjetimo se npr. radioaktivnog raspada. Ako se količina radioaktivne tvari nakon  $T$  godina smanji npr. s 2 kg na 1 kg, onda će se nakon dodatnih  $T$  godina količina smanjiti s 1 kg na 0.5 kg ( $T$  je upravo ono što fizičari zovu vrijeme poluraspada). Ako se sada sjetimo poznate uzrečice „vrijeme = novac“, usporedba je potpuna.

Dakle, pretpostavljamo da vrijedi:

$$o(x + y) = \frac{o(x)}{2}. \quad (6)$$

Ako tu formulu primijenimo više puta dobivamo:

$$o(x + ny) = \frac{o(x + (n-1)y)}{2} = \frac{o(x + (n-2)y)}{4} = \dots = \frac{o(x)}{2^n}.$$

Ako sada stavimo  $x = 0$ , dobivamo  $o(ny) = o(0) \cdot 2^{-n}$ , a nakon supstitucije  $x = ny$  tu formulu možemo zapisati u obliku:

$$o(x) = o(0) \cdot 2^{-\frac{1}{y}x}.$$

Radi jednostavnosti računanja tu formulu ćemo u nastavku pisati u obliku eksponencijalne funkcije s prirodnom bazom:

$$o(x) = A \cdot e^{-ax}. \quad (7)$$

Pritom je  $A = o(0)$  i  $a = \ln(2^{1/y})$ . Naravno,  $A$  i  $a$  su općenito nepoznati parametri koje samo iskustveno možemo procijeniti za odgovarajući tip opasnosti. Ipak, kvalitetna procjena tih parametara je neophodna za uspješnu primjenu ovog modela.

Ako s  $P$  označimo očekivanu zaradu od poslovanja u promatranom razdoblju, stvarni prosječni profit za to razdoblje je u stvari:

$$p(x) = P - x - N \cdot o(x), \quad (8)$$

tj. zaradu od poslovanja trebamo umanjiti za troškove zaštite od nesreće i za potencijalne troškove ako do nesreće dođe. Naime, kroz  $m$  vremenskih razdoblja očekujemo  $m \cdot o(x)$  nesreća s ukupnom materijalnom štetom  $N \cdot m \cdot o(x)$ , tj. prosječna očekivana šteta po jednom razdoblju je upravo  $N \cdot o(x)$ .

Ako uvrstimo (7) u (8) dobivamo:

$$p(x) = P - x - N \cdot A \cdot e^{-ax},$$

te maksimalni profit očekujemo u nultočki prve derivacije:

$$p'(x) = -1 + N \cdot A \cdot a \cdot e^{-ax}$$

Da se zaista radi o maksimumu vidimo iz činjenice da je druga derivacija negativna:

$$p''(x) = -N \cdot A \cdot a^2 \cdot e^{-ax} < 0.$$

Rješavanjem jednadžbe  $p'(x) = 0$  dobivamo:

$$x = \frac{\ln(N \cdot A \cdot a)}{a}, \quad (9)$$

tj. formulom (9) je određeno koliki novčani iznos treba ulagati u zaštitu od nesreće da bi maksimizirali profit (kroz dulje vremensko razdoblje). Pritom je  $N$  nešto što možemo lakše procijeniti jer je to vrijednost materijalne štete koju bi nesreća prouzrokovala, dok je parametre modela  $A$  i  $a$  teže procijeniti. Možemo ih procijeniti samo na temelju iskustva, tj. proučavanjem podataka o prethodnim nesrećama i prethodnim ulaganjima u zaštitu.

## 4.2. Opasnosti od eksplozije pare u elektrolučnoj peći

Za navedenu opasnost potrebno je razumjeti tehnologiju hlađenja u elektrolučnoj peći te kako se ona razvijala. Starije elektrolučne peći koristile su obloge od vatrostalne opeke kako bi peć mogla izdržati ekstremno visoke temperature. Doduše, obloge se nisu talile, ali su imale tendenciju da se raspadnu kako su peći počele raditi pri većim kapacitetima s mnogo višim temperaturama i tlakovima. Rješenje je bilo zaštititi pokrove elektrolučne peći i ostale komponente sustavom cjevastih panela s visokotlačnom vodom koja se pumpa kroz njih kako bi se osiguralo hlađenje [8].

Iako je voda pod pritiskom učinkovito rashladno sredstvo, ona postaje problematično sredstvo kada se pojave pukotine, koje su prilično redovita pojava u pećima s visokim opterećenjima. Većina pukotina nastaje kao male pukotine uzrokovane toplinskim zamorom, koji je karakterističan za jako zavarene konstrukcije. Pukotine mogu nastati i kada nepravilan udar luka ili mehaničko probijanje tijekom rada stvori rupe, pa voda pod vrlo visokim tlakom i u mogućim velikim količinama može čak ući u peć i brže [8].

Voda koja se ulijeva u peć neće sama po sebi stvoriti eksploziju ako sjedne na vrh rastaljene taline. Problem se javlja kada se površina ljulja ili nagne prilikom izlivanja taline. Ovaj postupak može uzrokovati da rastaljeni metal koji pljusne obloži vodu, odmah je pretvarajući u paru. Zatim dolazi do povećanja volumena od 1700 puta u odnosu na njegov početni volumen, stvarajući silovitu eksploziju koja može odignuti krov s peći te tako pustiti paru, talinu i krhotine iz peći na velike udaljenosti i pri tome dovesti ljude i opremu u opasnost.

Primarni pristup za izbjegavanje eksplozija s cijevnim sustavima bila je ugradnja elektroničkog sustava praćenja za mjerenje sadržaja vode u otpadnom plinu i otkrivanje nepravilnosti [8].

## 4.3. Opasnosti kod ulaska u ograničeni prostor i inertni plinovi

Problemi u industriji su često uzrokovani greškama u prosudbi. Primjerice, to je povezano s ulaskom u ograničeni prostor u kojem nema dovoljno kisika. Ograničeni prostor definira se kao bilo koje područje koje je ograničeno ili ima ograničena sredstva za ulazak ili izlazak, ali je dovoljno veliko za ulazak radnika kako bi obavio rad. Glavni plinovi koji izazivaju zabrinutost, a koriste se pri proizvodnji titana su: argon, helij, dušik, klor i titan tetraklorid. Svaki radnik mora proći obuku prije dodjele radnog zadatka koji zahtijeva ulazak u ograničen prostor. Obuka je neophodna u slučaju promjene pri radu u ograničenom prostoru, a koja predstavlja rizik za radnika. Prije samog ulaska u ograničeni prostor potrebno je objasniti narav posla i detaljno razraditi ulazak i svi moraju znati kako i na koji način postupiti u slučaju opasnosti. Potrebno je osigurati sve aspekte, kao što su: opskrba, odzračni priključci ili slično, te da su oni isključeni ili mehanički zaključani. Bilo koji mehanički uređaj koji može ugroziti sigurnost radnika treba biti zaključan i označen. Potrebno je ispitati atmosferu radi prisutnosti kisika i ispitati donju granicu zapaljenja. Unutarnja atmosfera se testira na otrovne tvari ukoliko postoji sumnja na njih. Sadržaj kisika mora biti veći od 19,5 % i manji od 23,5 %. Mora se provesti ispitivanje prisutnosti zaostalih otrovnih tvari ukoliko postoji sumnja na iste [13].

Nakon provedbe prijašnjih postupaka pri ulasku u skućeni prostor potrebno je pridržavati se sljedećih smjernica. Potrebno je osigurati praćenje razine plina dok je radnik unutra. Potrebna je osoba koje će stalno pratiti razvoj situacije, a koja će biti u odgovarajućoj zaštitnoj opremi kako bi bila zaštićena u slučaju da dođe do opasnosti. Radnik mora nositi zaštitni pojas za cijelo tijelo prilikom rada u ograničenom prostoru. Mora se uspostaviti adekvatna ventilacija koja se održava do završetka posla. U ograničenom prostoru ne bi smjelo biti para, kemikalija ili drugih opasnih tvari kao niti zapaljivih tekućina. Svi zapaljivi materijali se trebaju pohraniti van tog ograničenog prostora. [13,8].

#### **4.4. Opasnosti po radnika u proizvodnji legura titana**

U industrijama koje se bave obradom metala, svaki uređaj ili alat predstavlja potencijalnu opasnost za radnika. Veća opasnost prijeti ako se ne koriste zaštitna sredstva za rad sukladno odgovarajućim propisima, normama ili mjerama. Opasna mjesta su mjesta i prostori na kojima zahvaljujući opasnim gibanjima može doći do: uklještenja, rezova, zahvaćanja rotirajućim dijelovima, posjekotina, udara električne energije, štetnih djelovanja opasnih tvari i sl. Opasna gibanja se definiraju kao gibanja alata, osovina, prijenosnika snage i dr. koja mogu stvarati opasna mjesta odnosno opasne prostore. Opasnom zonom se smatra određeno mjesto ili prostor gdje može doći do povrede uslijed zahvaćanja pojedinih dijelova tijela ili odjeće od strane pokretnih dijelova uređaja [14].

##### **4.4.1. Tehničke mjere zaštite**

Pri radu svi strojevi, uređaji, aparati i druga oruđa koja se koriste moraju imati zaštitnu napravu kako bi radnici koji njima rukuju ili dolaze u dodir bili zaštićeni od potencijalnih ozljeda. Naime, zaštitnom napravom se štiti radnikova ruka za vrijeme rada, odnosno naprava štiti ruku od mogućeg loma, izlivanja, prskanja, požara, nagrizanja, trovanja, opasnih zračenja i sl. Zaštitne naprave se ugrađuju u oruđe i prilagođavaju tako da ukoliko dođe do poremećaja obustavljaju pogon i na taj način sprječavaju moguću ozljedu radnika [14].

Kada se rizik za sigurnost kolektivnom zaštitom ili tehničkim mjerama kao ni organizacijskim mjerama i procedurama ne može izbjeći ili smanjiti u zadovoljavajućoj mjeri, koriste se mjere koje se odnose na radnika. Te mjere omogućavaju radniku da može upravljati opasnostima kroz obuku za sigurno upravljanje strojevima odnosno radnom opremom, stručno osposobljavanje i korištenjem osobne zaštitne opreme [14].

##### **4.4.2. Opasnosti od električne struje**

Opasnost od električne struje prijeti kada se čovjek uključi u strujni krug pri čemu kroz njegovo tijelo prolazi struja određene jakosti. O jakosti struje i trajanju njenog prolaska kroz organizam ovisi ozbiljnost posljedica. Prolaskom električne struje kroz ljudsko tijelo dolazi do opekline, koje mogu biti vanjske ili unutarnje, razaranja krvne plazme, grčenja mišića, smetnji u živčanom sustavu i najgore je što može doći do smrti [14].

Opasnosti od električne struje proizlaze iz izravnog dodira s dijelovima ili približavanja dijelovima koji su pod visokim naponom. Također su opasnosti po radnika moguće i zbog kvara na npr. izolaciji ili zbog prolaza struje kroz uzemljivače ili nastanka električnog luka. Takve opasnosti najčešće se javljaju na prekidačima, električnim vodovima, utikačnim napravama i električnim prenosivim trošilima [14].

Stoga se moraju provoditi zaštitne mjere od električnog udara koje su u skladu s postojećim propisima i standardima. Pod time se misli na zaštitne mjere na svim električnim instalacijama, uređajima i napravama, bez obzira na vrstu prostorija ili prostora gdje su postavljene. To se postiže tako da se koristi odgovarajuća oprema i materijali za električne instalacije te da se prema standardima i propisima primjenjuju pravila ponašanja.

Zaštita od izravnih dodira, odnosno primjena mjera kojima se sprječava dodir s dijelovima koji se u normalnom radu nalaze pod naponom može se postići tako da se:

- svi dijelovi koji su pod naponom potpuno pokriju odgovarajućom propisanom izolacijom, koja treba moći trajno izdržati razne utjecaje, npr.: mehaničke, kemijske, električne ili toplinske, a kojima je električna oprema u radu izložena,
- postave razvodni ormari, zaštitne mreže, prepreke i sl.,
- dijelovi koji su pod naponom postave izvan dohvata ruku [14].

#### **4.4.3. Osobna zaštitna sredstva**

Osobna zaštitna sredstva upotrebljavaju radnici tijekom rada, kada nije moguće otkloniti rizike za sigurnost i zdravlje te u slučajevima kada poslodavac ne može u dovoljnoj mjeri smanjiti rizike primjenom osnovnih pravila zaštite na radu ili odgovarajućom organizacijom rada [14].

Osobna zaštitna sredstva se dijele na sredstva za zaštitu:

- glave,
- oči i lica (zaštitne naočale s prozirnim staklom – prikazane su na slici 6, zaštitne naočale s prozirnim staklom i bočnom zaštitom – prikazane su na slici 7),
- sluha,
- dišnih organa,
- tijela (ruku - zaštitne rukavice, zavisno od svoje namjene, štite ruke od mogućih mehaničkih, toplinskih, kemijskih i drugih opasnosti),
- nogu (za zaštitu od hladnoće, padova teških predmeta na noge, uboda i rasijecanja, od sklizanja, ulja, masti i kemikalija, npr. zaštitne cipele, zaštitne čizme),
- od ionizirajućeg zračenja,
- od pada s visine/u dubinu,
- od nepovoljnih klimatskih uvjeta.



Slika 6. Zaštitne naočale s prozirnim staklom [14]



Slika 7. Zaštitne naočale s prozirnim staklom i bočnom zaštitom [14]

## 5. Primjena lijevanih legura titana

Legure titana su zapravo metalni materijali u kojima je titan pomiješan s manjom količinom drugih metala, tj. legiranih elemenata, kao što su: aluminij, kositar, nikal, paladij, vanadij, molibden i željezo. Dodatak ovih metala čini titan boljim na taj način da legiranjem postaje otporniji na koroziju, lakši za kovanje i obradu te otporniji na visoke temperature. Svojstva koja titan posjeduje su iznimna i time ga čine prikladnim za korištenje u raznim industrijama, npr. u zrakoplovnoj industriji za izradu lopatica kompresora i dijelova mlaznih motora, kućišta i drugih visoko opterećenih dijelova. U svemirskoj industriji titan se koristi za izradu satelita. U brodogradnji se titan koristi jer ima otpornost na djelovanje morske vode. U tekstilnoj i kemijskoj industriji koristi se jer posjeduje dobru otpornost na koroziju i visoke temperature. Primjeri različitih proizvoda od legura titana prikazani su na slici 8.

Osim u ovim industrijama titan se danas na veliko primjenjuje u medicini i to kao biomaterijal za implantate. Biomaterijali su materijali koji se primjenjuju kao zamjenski materijal koji dolazi u kontakt s tkivom, stanicama ili tjelesnim tekućinama ljudskog organizma. Legure titana koriste se za izradu umjetnih zglobova, spojnica, fiksiranih pločica, stentova, pacemaker elektroda i drugih pomagala za ljudske potrebe. Iako su ovo biokompatibilni materijali, oni ipak imaju i neke nedostatke. Nedostatak je krutost koja je veća od krutosti ljudske kosti ili nepropusnost rendgenskih zraka. Prije usađivanja dijelova koji sadrže titan u ljudsko tijelo, ti isti dijelovi se stavljaju u luk plazme visoke temperature. Pri tome dolazi do odstranjivanja površinskog sloja atoma i oksidacije metala pri čemu se istaloži novi sloj. Taj novonastali sloj je mjesto gdje se tkivo vezuje s biokompatibilnim materijalom [15].



Slika 8. Razni proizvodi od legura titana [16]

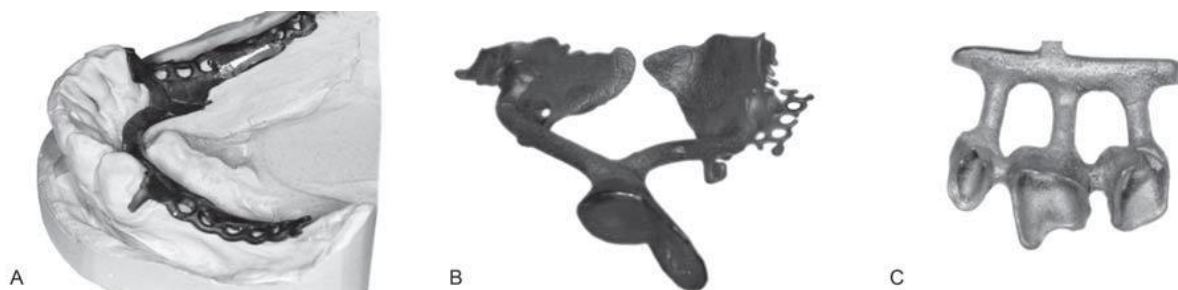
U dentalnoj medicini titan se koristi pri izradi krunica i mostova. Ne izaziva alergijske reakcije, otporan je na lom i ima izrazito svojstvo biokompatibilnosti [17].

### 5.1. Lijevanje titana za primjenu u dentalnoj medicini

Lijevanje je jedna od najčešće korištenih tehnologija za izradu protetskih radova. Lijevanje titana zahtijeva veliku pažnju, budući da rastaljena legura upija plinove, a odljevci imaju krupnozrnatu mikrostrukturu.

Poroznost, kontrakcija odljevka, hrapavost površine često su posljedica lijevanja. Kontaminacija titana i njegovih legura oksidima, hidroksidima i nitritima tijekom lijevanja mijenja njihova svojstva. Vlačna čvrstoća i krutost se povećavaju dok se rastezljivost smanjuje. Što se tiče dinamičke trajnosti, povećanje vlačne čvrstoće je pozitivno, ali smanjenje rastezanja i nastalih mikro pukotina stvara negativan učinak [18].

Pri lijevanju dentalnih implantata odnosno protetskih radova, u dodiru s uložnom masom dolazi do površinske reakcije rastaljene legure, naročito pri visokim temperaturama, što utrostručuje vrijednosti mikrotvrdoće površine. Stoga lijevanje titana u fosfatnu uložnu masu mora biti brzo i pod velikim pritiskom, jer pri naglom očvršćivanju rastaljene legure nastaju nepotpuni odljevci što je vidljivo na slici 9 [18].



Slika 9. Primjer problema pri lijevanju legura Ti. A - nepotpuno izlivena na konstrukciju parcijalne proteze, B- nepotpuni odljevak baze parcijalne proteze, C - nepotpuni odljevak gingivnog ruba krunice [18]

Razvijeni su zbog toga i drugi uložni materijali, poput onih na bazi magnezija, itrija, cirkonija itd. kako bi se proizveli dentalni odljevci što točnijih dimenzija [18].

Još ne postoje legure titana koje su namijenjene isključivo za lijevanje, niti postoji jedinstveni agregat za lijevanje. Legura Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr podrazumijeva niži interval taljenja i može se lijevati u konvencionalnoj uložnoj masi na bazi magnezija. Lijevanje titana se može poboljšati dodavanjem kroma (Cr) ili paladija (Pd), koji smanjuju interval taljenja.

Postoji desetak različitih sustava lijevanja titana: tlačno/vakuumsko lijevanje u odvojenim komorama za taljenje i lijevanje, tlačno/vakuumsko lijevanje u jednoj komori i centrifugalno lijevanje u vakuumu, u atmosferi argona ili u kombinaciji dvaju atmosferskih medija: argon i vakuum. Najčešće se radi u atmosferi zaštitnog plina argona. Čisti argon sprječava kontaminaciju rastaljene legure, ne stvara poroznost, ne mijenja mikrostrukturni izgled odljevka, ali doprinosi boljim mehaničkim svojstvima, a time i kliničkoj primjeni. Čistoća argona ne utječe na vrijednosti mikro tvrdoće titanovog odljevka i njegove legure. Ovako nešto se ne može reći za helij, koji se zbog malog promjera svojih atoma intersticijski otapa u rastaljenom titanu [18].

Titan se može ponovno lijevati bez utjecaja na izgled mikrostrukture, ali to utječe na oblik loma. Male razlike u udjelima željeza i kisika, koje i diferenciraju tipove ili klase komercijalno čistog titana (CP-Ti), mogu izazvati značajne promjene čvrstoće savijanja. Dokazan je porast mikrotvrdoće i lomljivosti, kao i smanjenje istežljivosti. Do 65 % se smanjuje produljenje dva puta lijevanog komercijalno čistog titana (CP-Ti), ali je ona još uvijek u granicama vrijednosti koje ima legura Ti-6Al-4V [18].

Titan je kao fini prah piromorfan, što je vidljivo iz iskrenja koje se događa pri rezanju odljevaka kanala. Površine odljevka potrebno je očistiti razrijeđenom fluorovodičnom kiselinom s dodatkom oksidacijskog sredstva poput dušične kiseline (HNO<sub>3</sub>), koje sprječava površinsku poroznost. Netretirana površina oslobađa do deset puta više iona titana od obrađene bez obzira na sastav. Titan je teško polirati jer je relativno mekan i stvara razmazani sloj. Zbog slabije toplinske provodljivosti treba paziti kako prilikom poliranja ne bi došlo do stagnacije topline i stvaranja površinske krhkosti. Poliranje pod pritiskom i s velikim brojem okretaja izaziva lokalno pregrijavanje, kasnije i oblikovanje tankog i lomljivog površinskog sloja. Sjaj površine nakon poliranja održava se uranjanjem u vodu minimalno 15 minuta poslije poliranja [18].



Čisti titan također se koristi u dentalnim primjenama zbog svoje visoke otpornosti na koroziju, izvrsne biokompatibilnosti i odgovarajućih mehaničkih svojstava. Kontaminacija titana kisikom, vodikom i dušikom tijekom postupka lijevanja rezultirat će promjenama njegovih fizičkih i mehaničkih svojstava. Njegova reaktivnost s kisikom na povišenim temperaturama i niska gustoća otežavaju proces lijevanja. Površina odljevaka od titana pokazuje slojevitost strukturu kao rezultat reakcije s materijalima kalupa. Kako bi se postigla visoka kvaliteta zubnog odljeva, razlika između točnosti dimenzija i površinske reakcije čistog titana ne bi trebala biti velika. Relativno visoke temperature kalupa za ulaganje mogu uzrokovati dovoljno toplinsko širenje, ali i dovesti do značajne oksidacije površine [19].

## 6. Zaključak

Titan je predstavljen kao metal budućnosti koji posjeduje dobra mehanička svojstva, a vrlo je male gustoće. Iako ima pozitivne strane, titan ima i neka negativna svojstva, kao što su: reaktivnost taline s kisikom i visoko talište.

Vrlo je rasprostranjen materijal, a njegova nalazišta se nalaze diljem zemalja na gotovo svim kontinentima. Usporediv je s čelikom, a preferira se kada je potreban laganiji i jači materijal. No, mana mu je previsoka cijena.

Legure titana se koriste u razne svrhe, čvrste su i imaju malu gustoću. Otporne su na koroziju te su kompatibilne s novim kompozitnim materijalima.

Legure titana je moguće proizvesti elektrolučnim postupkom. U ovom postupku proizvodnje legura titana moguća je pojava opasnosti koje mogu ugroziti sam proces proizvodnje, ali i sigurnost ljudi koji su uključeni u postupak proizvodnje legura titana. Moguće opasnosti su: pojava požara, eksplozija, nedostatak životno neophodnog kisika zbog utjecaja plinova poput argona, dušika i nekih drugih inertnih plinova.

Za sprječavanje mogućih opasnosti potrebno je ulagati u opremu, obrazovanje osoblja, investirati u nove tehnologije, više pažnje pridavati sigurnosti proizvodnih procesa. Legura titana koja se još uvijek najviše koristi je Ti6Al4V, legura koja čini polovicu proizvodnje titana i njegovih legura.

Titan i njegove legure svojim svojstvima mogu pozitivno utjecati na promjene u industrijama u budućnosti. Sukladno tome potrebno je koristiti zaštitna sredstva i poštivati mjere zaštite prilikom rada.

## 7. Literatura

- [1] G. Lutjering, J. C. Williams, Titanium, Springer, Berlin, 2003.
- [2] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof, Svojstva i primjena materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2007.
- [3] H. Agripa, I. Botef, Modern Production Methods for Titanium Alloys- Novel Aspects of Their Manufacturing and Processing, M. Motyka Ed, InTechOpen, 2019.
- [4] B. Yang, R. Zheng, G. Wu, Z-M. Chang, Z-W. Shan, Minimizing pest aluminum in magnesium for the production of high-purity titanium, Journal of Magnesium and Alloys, 17 (2022) 21, 2-8
- [5] R. L. Saha, K. T. Jacob, Casting of Titanium and its Alloys, Defence Science Journal, 36 (1986) 2, 121-141
- [6] K. Suzuki, An Introduction to the Extraction, Melting and Casting Technologies of Titanium Alloys, Metals and Materials International, 7 (2001) 6, 587-604
- [7] S-Y. Sung, Y-J. Kim, Melting and Casting of Titanium Alloys, Materials Science Forum, 539-543 (2007), 3601-3606
- [8] S. Ferguson, N. Zsamboky, Electric Arc Furnace Explosions: A Deadly but Preventable Problem, Iron and Steel Technology, 2017.
- [9] P. A. Kobryn, Casting of Titanium Alloys, Wright Laboratory, 1996.
- [10] Z. Glavaš, Osnove lijevanja metala, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
- [11] Lj. Slokar, T. Matković, P. Matković, Microstructural characterization of Ti-based alloys, MATRIB 2012, Vela luka, 20-22. June 2012
- [12] N. Kelava, Anodizacija titanijeve legure, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2020.
- [13] E. Poulsen, Safety-Related Problems in the Titanium Industry in the Last 50 Years, JOM, (2000), 13-17
- [14] L. Protulipac, Opasnosti i mjere zaštite u metalnoj industriji, Završni rad, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2015.
- [15] V. Bišćan, V. Luetić, Svojstva titana i njegovih legura, Zbornik Veleučilišta u Karlovcu, 2 (2012.) 1, 13-14
- [16] <https://assignmentpoint.com/titanium-alloys/> (05.09.2022.)
- [17] J. Emsley, Vodič kroz elemente, Izvori, Zagreb, 2005.
- [18] J. Živko Babić, D. Stamenković, Titan i legure titana – metali budućnosti u stomatologiji, Stomatološki materijali, knjiga 2., Stomatološki fakultet u Beogradu, Beograd, 2012.
- [19] C.C. Hung, P.L. Lai, C.C. Tsai, T.K. Huang, Y.Y. Liao, Pure titanium casting into titanium-modified calcia-based and magnesia-based investment molds, Materials Science and Engineering A, 454–455 (2007), 178–182.
- [20] <https://luciteria.com/elements-for-sale/titanium-crystal-rod-9999> (06.09.2022.)

## **ŽIVOTOPIS**

### ***Osobni podaci:***

Ime i prezime: Katarina Čačić  
Datum i mjesto rođenja: 07.10.1993., Sisak  
Adresa: Gušće 92, 44203 Gušće (Sisak)  
Država: Republika Hrvatska  
Kontakt: 099 798 56 48  
E-mail: [katarinacacic07@gmail.com](mailto:katarinacacic07@gmail.com)

### ***Obrazovanje i osposobljavanje:***

Osnovna škola: Osnovna škola Budaševo - Topolovac – Gušće  
Srednja škola: Strukovna škola Sisak

### ***Vještine:***

Engleski jezik, rad na računalu, MS Office

Vozačka dozvola: B